



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 00 125.5

Anmeldetag: 7. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: Bayer AG, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen

IPC: C 07 C 201/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Oktober-2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Faust

Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen durch
5 Umsetzung von Nitrohalogenen mit Anilinen, einer Base und einem Katalysator sowie ein Verfahren zur Herstellung von Aminodiphenylamin durch Hydrierung des intermediär hergestellten Nitrodiphenylamins.

10 N-substituierte Aniline sind bedeutende Zwischenprodukte für die Herstellung von Agro- und Feinchemikalien.

Wie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, 1992, Vol 3, Seite 424-456 und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol A3, 1985, Seite 91-111 beschrieben ist 4-Aminodiphenylamin (4-ADPA) ein
15 wichtiges Vorprodukt zur Synthese von Alterungsschutzmitteln und Stabilisatoren in der Gummi- und Polymerindustrie.

Hartwig beschreibt in Angew. Chem., Int. Ed. **1998**, 37, 2046-2067 und Buchwald in Top. Curr. Chem. **2002**, 219, 131-209, dass die Synthese von N-substituierten Aniline
20 auch durch Übergangsmetall-katalysierte Kupplung von aktivierten Chlor-, Brom- oder Iodaromaten mit primären oder sekundären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, eines Phosphans und einer Base erfolgen kann.

25 In WO-A2 01/66248 wird offenbart, dass alternativ anstatt der komplexen Pd-Phosphan-Komplexe auch N-heterocyclische Pd-Carbenkomplexe eingesetzt werden können.

Der Nachteil der im oben zitierten Stand der Technik beschriebenen Synthesen ist die
30 Verwendung von Palladium, welches schlecht verfügbar, starken Preisschwankungen unterworfen und dessen Rückgewinnung aufwändig ist. Aufgrund ihrer schlechten

Verfügbarkeit und ihrer hohen Toxizität ist die Verwendung der im Stand der Technik zitierten Schriften Phosphanliganden ebenfalls problematisch.

5 DE-A 3 246 151, DE-A 3 501 698, DE-A 185 663, US-A 4 670 595, US-A 4 187 249, US-A 468 333 und US-A 4 187 248 offenbaren die Darstellung von N-substituierten Anilinen aus p-Nitrochlorbenzol in Gegenwart eines Säureakzeptors oder eines Neutralisierungsmittels mit Hilfe von Kupfer-Katalysatoren.

10 In US-A 5 840 982 wird beschrieben, dass die erste Stufe zur Herstellung von N-substituierten Anilinen meist mit Kupfer-Katalysatoren, die zweite mit davon unterschiedlichen Metallkomponenten, z.B. Nickel, durchgeführt wird.

15 Venkatamaran et. al. offenbart in Tetrahedron Letters, **2001**, 42, 4791-4793, dass die Herstellung von Triarylaminen aus Diarylaminen und Iodaromaten unter Zuhilfenahme von definierten Kupfer-Phosphan-Komplexen in hohen Ausbeuten möglich ist. Die selektive Herstellung der ökonomisch sehr bedeutenden Diarylamine wird in dieser Veröffentlichung nicht beschrieben.

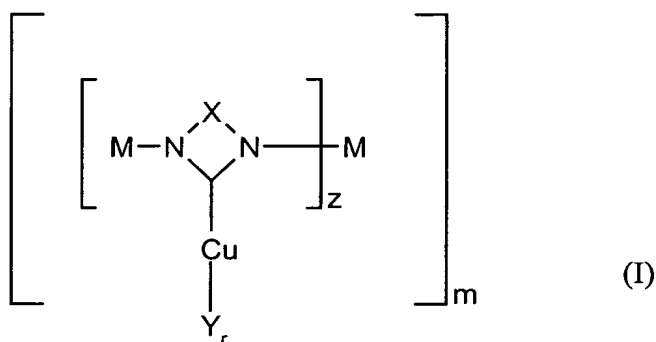
20 Buchwald et. al beschreibt in Organic Letters, **2002**, 4, 581-584 die allgemeine Umsetzung von Halogenbenzolen mit Anilinen. Die Verwendung des Katalysators nach Formel (I) wird nicht offenbart.

25 Es bestand daher das Bedürfnis, Katalysatoren zu entwickeln, die sich in vorteilhafter Weise für ein Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen, ausgehend von Arylchloriden und Arylbromiden, eignen.

30 Da Arylchloride in der nucleophilen aromatischen Substitution üblicherweise deutlich reaktionsträger als Aryliodide sind, müssen für eine solche Reaktion deutlich drastischere Bedingungen, wie hohe Temperaturen, gewählt werden. Dies geht im Allgemeinen mit einer deutlich verringerten Selektivität der Reaktion einher.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Verfahren bereit zustellen, dass es ermöglicht Nitrohalogenbenzole mit Anilinen in hohen Ausbeuten und mit hoher Selektivität zu Nitrodiphenylaminen umzusetzen.

- 5 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen, wobei Nitrohalogenbenzole mit Anilinen, einer Base und einem Katalysator der Formel (I)



- 10 umgesetzt werden, wobei

X 1,2-Ethandiyl- oder 1,2-Ethendiyl-Rest ist und

- 15 M gleich oder verschieden sein kann und für C₁-C₁₉-Alkyl, C₇-C₁₉-Aralkyl, C₆-C₁₈Arylgruppen oder für C₆-C₁₉-Heteroaryle mit 1 bis 3 Stickstoffatomen steht, wobei zwei oder mehrere Reste M durch eine kovalente Brücke oder durch eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltene Alkyliden-Brücke oder über einen Aryl- oder Heteroarylring beliebig verbrückt sein können,

- 20 Y für Halogen, Trifluoracetyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorobutansulfonyl-, Cyanid-, Acetyl-, fluoriertes Acetylaceton-, Nitrat-, Arylsulfonyl-, Oxinat-, Phosphat-, Carbonat- oder Tetrafluorborat-Rest steht,

z für 1, 2 oder 3 steht,

m für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht und

r 0, 1 oder 2 bedeutet.

5

Vorteilhaft wird die Base für das erfindungsgemäß Verfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrogencarbonate, Carbonate, Methanolate, Ethanolate, Isopropylate, tert.-Butanolate, Phosphate, Fluoride, Silazane, Hydride und Acetate von Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium.

10

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann der Katalysator der Formel (I) auch in situ hergestellt werden.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminodiphenylamin, wobei das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Nitrodiphenylamin ohne Isolierung hydriert wird

In der allgemeinen Formel (I) steht

20

X bevorzugt für eine 1,2-Ethendiylgruppe,

25

M bevorzugt für eine C₁-C₁₂ Alkylgruppe, C₅-C₇ Cycloalkylgruppe, C₆-C₁₂-Arylgruppe oder eine C₅-C₁₂ Heteroarylgruppe mit 1 bis 3 Stickstoffatomen im Ring oder für eine Methylgruppe, die durch eine kovalente Brücke oder durch eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltene Alkyliden-Brücke oder über einen Aryl- oder Heteroarylring beliebig mit einem anderen Rest M verbrückt ist. Als C₁-C₁₂ Alkylgruppen sind sowohl verzweigte als auch unverzweigte Alkylgruppen zu verstehen. Bevorzugt sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl- und tert.-Butyl-. Als C₅-C₆ Cycloalkylgruppen sind bevorzugt Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen zu verstehen. Als C₆-C₁₂-Arylgruppen werden bevorzugt Phenyl, Biphenyl oder Naphthylrest eingesetzt.

30

Bevorzugte C₅-C₁₂-Heteroarylreste mit 1 bis 3 Stickstoffatomen sind Pyridyl- oder Chinolinylnreste.

5 Y bevorzugt für Chlor, Brom, Iod oder für einen Trifluormethylsulfonyl- oder einen Acetonyl-Rest.

z bevorzugt für 1 oder 2

10 m bevorzugt für 1, 2 oder 3

r bevorzugt für 1 oder 2

Für die Darstellung der Katalysatoren werden bevorzugt Kupferverbindungen mit einer Wertigkeitsstufe von 0, +I oder +II eingesetzt. Bevorzugte Ausgangsverbindungen für die Katalysatoren sind Kupferoxide, Kupferhalogenide, Kupfercyanide und Kupferacetate, Kupferactylacetate in fluorierter oder nichtfluorierter Form, Kupfernitrate, Kupfertrifluormethansulfonate, Kupferarylsulfonate, Kupferoxinate, Kupferphosphate, besonders bevorzugt Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-bromid, Kupfer(I)-iodid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-oxid oder Kupfer(II)-acetylacetonat sowie Kupferpulver. Ganz besonders bevorzugt sind Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-bromid oder Kupfer(I)-trifluormethansulfonat.

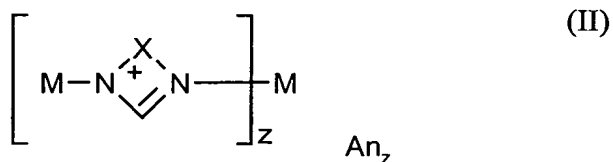
Bevorzugt werden solche Katalysatoren, die zwei symmetrische, unsymmetrische oder zwei verbrückte Liganden enthalten. Besonders bevorzugt sind symmetrische Dialkylimidazolidene, Diarylimidazolidine, Diheteroarylimidazolidene, unsymmetrisch Arylalkylimidazoline sowie über Heteroaryle oder Alkyliden-Brücken verbrückte N-substituierte Imidazolidene. Ganz besonders bevorzugt sind N,N'-Dimethylimidazoliden, N,N'-Dicyclohexylimidazoliden, N,N'-Diphenylimidazoliden, N,N'-Di(2,6-diisopropyl)phenylimidazoliden, N,N'-Di(2,6-dimethyl)phenylimidazoliden, N,N'-Di(2,4,6-trimethyl)phenylimidazoliden, N,N'-Di(2-Pyridyl)imidazoliden, N-Benzyl-N'-methylimidazoliden und Liganden, die durch zweifache Deprotonie-

5
 rung von 1,3-Bis-[N-(N'-methyl)imidazoliummethyl]-5-methylbenzoldihalogenid,
 2,6-Bis-[N-(N'-methyl)-imidazoliummethyl]pyridindihalogenid, 1,2-Bis-[N-(N'-
 methyl)-imidazolium]-1,2-diphenylethanhalogenid oder Bis-[N-(N'-methyl)imida-
 zolium]methandihalogenid gebildet werden.

10
 Bevorzugte Katalysatoren der Formel (I) sind (N,N'-Dimethylimidazoliden)kup-
 fer(II)bromid, (N,N'-Dicyclohexylimidazoliden)-kupfer[II]bromid, [N,N'-Di(2,4,6-
 trimethyl)phenylimidazoliden]kupfer(II)bromid, [N,N'-Di(2-Pyridyl)imidazoli-
 den]kupfer[II]bromid, (N-Benzyl-N'-methylimidazoliden)kupfer[II]bromid, {1,3-
 15 Bis-[N-(N'-methyl)imidazoliden-methyl]-5-methylbenzol}kupfer[II]bromid, {1,3-
 Bis-[N-(N'-methyl)imidazoliden-methyl]-5-methylbenzol}kupfer[I]trifluormethyl-
 sulfonat, {2,6-Bis-[N-(N'-methyl)-imidazolidenmethyl]pyridin}kupfer[II]bromid,
 {1,2-Bis-[N-(N'-methyl)imid-azoliden]-1,2-diphenylethan}kupfer[II]bromid, {Bis-
 [N-(N'-methyl)imidazoliden]-methan}kupfer[II]bromid. Besonders bevorzugt sind
 20 (N,N'-Dimethylimidazoliden)kupfer(II)bromid und {1,3-[Bis-(N-(N'-methyl)imida-
 zolidenmethyl]-5-methylbenzol}kupfer[II]bromid .

Die genannten Katalysatoren können sowohl einzeln als auch im beliebigen Gemisch
 untereinander eingesetzt werden. Die günstigste Gemischzusammensetzung kann
 20 durch entsprechende Vorversuche bestimmt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren der Formel (I) werden durch
 Deprotonierung von Liganden der Formel (II)



25 mit einer Base und anschließender Umsetzung mit einer Kupfer-Verbindungen der
 Formel (III)



(III)

wobei M, X, Y, z und r die in der Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen,

5

hergestellt.

Formel (II) steht dabei stellvertretend für die möglichen tautomeren Verbindungen, die vom Umfang der Erfindung ebenfalls umfasst sind.

10

Bevorzugt ist „An“ ein Anion einer Säure, die einen pKa-Wert von 3 oder kleiner als 3 besitzt. Besonders bevorzugt ist „An“ Hydrogensulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder ein halbes Äquivalent Sulfat.

15

Ganz besonders bevorzugt ist „An“ für Chlorid, Bromid oder Iodid.

Als Basen für die Deprotonierung des Liganden werden Alkali- und/oder Erdalkali-metallalkoholate, -hydride und/oder -hydroxide eingesetzt. Bevorzugte Basen für die Deprotonierung der Liganden sind Natriummethanolat, Kalium-tertiär-butylat, Kaliumamylat, Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid und Bariumhydroxid. Besonders bevorzugt erfolgt dabei die Deprotonierung der Liganden durch Kalium-tert-Butylat.

20

Die Lösemittel für die Deprotonierung der Ligand sind inerte organische Lösemittel. Bevorzugt sind Ethern wie Diethylether, THF, aber auch Toluol, Xylol, Chloroform, Dichlormethan, Methanol und/oder Ethanol, wobei die Deprotonierung im Temperaturbereich von -50 bis 50°C durchgeführt wird. Besonders bevorzugte wird die Deprotonierung in Ethern bei Temperaturen zwischen -35° und Raumtemperatur durchgeführt.

25

30

Zur Herstellung der Katalysatoren der Formel (I) werden die Einsatzprodukte der Formel (II) und der Formel (III) in einem solchen molaren Verhältnis eingesetzt, dass sich der gewünschte Zielkatalysator der allgemeinen Formel (I) ergibt. Bevorzugt wird das molare Verhältnis der Imidazoliumsalze der Formel (II) zu den Kupfer-Verbindungen der Formel (III) im Bereich von 40:1 bis 0,5:1, besonders bevorzugt im Bereich von 5:1 bis 1:1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 4:1 bis 1:1 gewählt.

Die zur Herstellung der Katalysatoren benötigten Lösemittel sind die gleichen, die zur Deprotonierung des Liganden verwendet werden. Die günstigste Menge an einzusetzendem Lösemittel kann durch entsprechende Vorversuche bestimmt werden. Die Reaktionstemperatur wird nach vollständiger Deprotonierung auf eine Temperatur im Bereich von 10 bis 30°C erhöht. Bevorzugt wird die Temperatur innerhalb von 60 bis 180 min auf Temperaturen im Bereich von 15 bis 25°C erhöht.

Die Katalysatoren können sowohl als isolierte Verbindung dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Diarylaminen zugesetzt werden, als auch in-situ während der Umsetzung der substituierten Benzole mit den Arylaminen umgesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Katalysatoren in Mengen von 0,02 Mol-% bis 10 Mol-%, bevorzugt 0,1 Mol-% bis 3 Mol-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten Nitrohalogenbenzolen.

Als Nitrohalogenbenzole sind alle Nitrohalogenbenzole zu verstehen, die wenigstens ein Halogen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor und Brom enthalten. Bevorzugte Halogene sind Fluor und Chlor. Die Nitrohalogenbenzole können neben der Halogen- und der Nitrogruppe noch ein oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₂-Alkylgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind die unsubstituierten Nitrohalogenbenzole und Nitroalkylhalogenbenzole mit unverzweigten Alkylgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrohalo-

genbenzole und Nitroalkylhalogenbenzole bei denen die Nitrogruppe in para, ortho oder meta-Stellung zum Halogen, insbesondere bevorzugt in para-Stellung, steht. Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind 4-Nitro-2-methylchlorbenzol, 4-Nitro-3-methylfluorbenzol, 4-Nitrochlorbenzol, 3-Nitrochlorbenzol und 2-Nitrochlorbenzol.

5 Hiervon ist insbesondere ganz besonders bevorzugt 4-Nitrochlorbenzol.

In das erfindungsgemäße Verfahren können neben Anilin auch alle dem Fachmann bekannte o-, m- und p-substituierten Aniline eingesetzt werden. Als Substituenten sind bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₉-Alkyl-, C₂-C₂₉-Alkenyl-, C₁-C₂₉-Acyl-, C₁-C₂₉-Alkylthio-, C₁-C₂₉-Alkyl-amino-, C₁-C₂₉-Alkoxyreste, C₁-C₂₉ Carbonsäureester mit 1 bis 29 C-Atomen im Carbonsäureteil und 1 bis 29 C-Atomen im Esterteil sowie Sulfonsäurereste mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen im Esterteil. Bevorzugt sind verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylthiogruppen mit den genannten Zahlen an Kohlenstoffatomen wie Methyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl-,

10 Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Myristyl-, Stearylgruppe. Besonders bevorzugte substituierte Aniline sind Vinylanilin, 4-tert. Butylanilin, p-Anisidin, o-Anisidin, o-Toluidin, p-Toluidin, Anthranilsäuremethylester, o-Aminobenzonitril, p-Aminobenzonitril und 4-Ethylanilin. Insbesondere ganz besonders bevorzugt wird Anilin eingesetzt.

20 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen pro Mol Nitrohalogenbenzol 1 bis 10 Mol, bevorzugt 1,5 bis 8 Mol, besonders bevorzugt 2 bis 6 Mol, des entsprechenden Anilins eingesetzt.

Als Basen werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonate, -alkoholate, -phosphate, -fluoride und/oder -hydroxide eingesetzt, wobei insbesondere Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Cäsiumhydrogencarbonat, Natriummethanolat, Kalium-tert.-butylat, Kaliumamylat, Cäsiumfluorid, Kaliumphosphat und Bariumhydroxid bevorzugt sind. Besonders bevorzugt werden Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat und/oder Cäsiumhydrogencarbonat. Ganz besonders bevorzugt wird Kaliumcarbonat.

25

30

Die Basen können sowohl in unterstöchiometrischer, stöchiometrischer Menge als auch im Überschuss bis zur zehnfachen äquivalenten Menge bezüglich des Nitrohalogenbenzols eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden die Basen in der 0,3 bis 2 äquivalenten Menge, bezogen auf das Nitrohalogenbenzol, eingesetzt.

5

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von Vorteil, wenn die eingesetzten Basen durch Mahlung und/oder Trocknung vorbehandelt werden.

10

Die Mahlung kann im erfindungsgemäßen Verfahren in handelsüblichen Mühlen erfolgen. Das Mahlen bewirkt hierbei eine drastische Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, die zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes führt. In vielen Fällen ist durch die Mahlung eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche um den Faktor 10 bis 20 zu beobachten.

15

Nach der Mahlung liegen die spezifischen Oberflächen der Basen bei ca. 0,1 bis 10 m²/g, bevorzugt 0,2 bis 1 m²/g (BET).

20

Wegen der ausgeprägten hygroskopischen Eigenschaften der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basen, neigen vor allem die Phosphate und Carbonate zur mehr oder minder starken Aufnahme atmosphärischer Bestandteile, wie Wasser und Kohlendioxid. Ab einer Aufnahme von ca. 30 Gewichtsprozent an atmosphärischen Bestandteilen ist ein deutlicher Einfluss auf die zu erreichenden Umsätze feststellbar. Daher ist neben der Mahlung häufig auch eine Trocknung der Basen notwendig.

25

Die Trocknung der Basen erfolgt dabei je nach Natur der verwendeten Base derart, dass unter vermindertem Druck von ca. 0,01 bis 100 mbar für mehrere Stunden auf Temperaturen von ca. 50 bis 200°C, bevorzugt 100 bis 160°C, erhitzt wird.

30

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass erst die Base bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 250°C, bevorzugt bei Temperaturen von 110 bis 210°C getrocknet wird, die Temperatur im Reaktionsgefäß abgekühlt wird

und anschließend die Nitrohalogenbenzole, Aniline und der Katalysator oder für den Fall, dass der Katalysator in-situ hergestellt wird, der Ligand nach Formel II mit der Kupferverbindung nach Formel III, hinzugefügt werden.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit eines zusätzlichen geeigneten Lösemittels durchgeführt werden. Als zusätzliches Lösemittel sind inerte, organische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Toluol, bevorzugt. Weiterhin können die eingesetzten aromatischen Amine selbst als Lösemittel fungieren.

10

Die Menge der eingesetzten Lösemittel kann leicht durch entsprechende Vorversuche bestimmt werden.

15

Um die Ausbeute an Nitrodiphenylaminen zu steigern, kann wie in DE-A 2 633 811 und DE-A 3 246 151 beschrieben, das entstehende Reaktionswasser durch Zusatz eines geeigneten Schleppmittels wie Benzol, Toluol oder Xylol durch Destillation entfernt werden.

20

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach den dem Fachmann bekannten Methoden in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise erfolgen.

25

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Nitrodiphenylamine können durch eine Hydrierung zu den entsprechenden Aminodiphenylaminen reduziert werden. Die Hydrierung erfolgt in der dem Fachmann bekannten Weise mit einem Reduktionsmittels, wie Wasserstoff, wobei das bereits vorhandene Kupfer aus Formel (I) nicht entfernt werden muß und gegebenenfalls ein geeigneter, inerten Katalysatorträgers hin.

30

Selbstverständlich ist es auch möglich, die Hydrierung in Gegenwart zusätzlicher Hydrierkatalysatoren, wie solche auf Nickel-, Palladium- oder Platin-Basis, durchzu-

führen. Für diese Katalysatoren können auch geeigneten Katalysatorträgers verwendet werden.

5 Geeignete Materialien für die Verwendung als Katalysatorträger sind alle dem Fachmann bekannten Katalysatorträger auf der Basis von Kohlenstoff, Elementoxiden, Elementcarbiden oder Elementsalzen in verschiedenen Anwendungsformen. Beispiele für kohlenstoffhaltige Träger sind Koks, Graphit, Ruß oder Aktivkohlen. Beispiele für die Elementoxid-Katalysatorträger sind SiO_2 - in Form von natürlicher oder synthetischer Kieselsäure, natürlichem oder synthetischem Quarz - Al_2O_3 , bevorzugt
10 α - und γ - Al_2O_3 , Tonerden, bevorzugt natürliche oder synthetische Alumosilicate wie Zeolithe, Schichtsilikate wie Bentonit, Montmorillonit, TiO_2 , bevorzugt im Rutil oder Anatas-Typ, ZrO_2 , MgO und ZnO . Beispiele für Elementcarbide und -salze sind SiC , AlPO_4 , BaSO_4 , CaCO_3 . Grundsätzlich können sowohl synthetische Materialien als auch Träger aus natürlichen Quellen, wie Bimsstein, Kaolin, Bleicherden,
15 Bauxite, Bentonite, Kieselgur, Asbest oder Zeolithe, verwendet werden. Bevorzugt werden Aktivkohlen und Si-, Al-, Mg-, Zr- und Ti-haltige Materialien als Trägermaterialien eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Aktivkohle.

Selbstverständlich kann die Hydrierung auch mit anderen Reduktionsmethoden, wie
20 sie dem Fachmann bekannt sind und in Reductions in Organic Chemistry, Second Edition, ACS Monograph 188, beschrieben werden, durchgeführt werden.

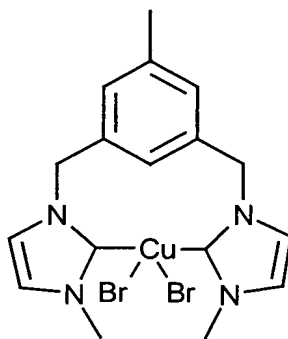
Für die Hydrierung kann das Nitrodiphenylamin entweder isoliert werden oder aber das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Nitrodiphenylamin wird unter
25 Entfernung von Alkihalogeniden aber ohne weitere Aufarbeitung direkt hydriert.

Die Temperaturen bei der Hydrierung betragen ca. 0 bis 200°C, bevorzugt 40 bis 150°C. Die Wasserstoffdrücke für die Hydrierung liegen bei 0,1 bis 150 bar, bevorzugt bei 0,5 bis 70 bar, besonders bevorzugt bei 1 bis 50 bar.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die entsprechenden Aminodiphenylamine mit hoher Selektivität (> 95%) und Ausbeuten bis zu 97 % d. Th. erhalten.

Beispiele**Beispiel 1**

- 5 Herstellung von {1,3-Bis-[N-(N'-methyl)imidazoliden-methyl]-5-methylbenzol}-kupfer[II]-bromid, $C_{17}H_{20}Br_2CuN_4$ (x 2KBr)

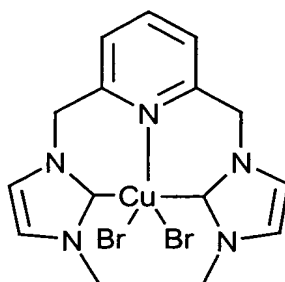


- 10 Unter Argonatmosphäre wird das Bisimidazoliumsalz (135mg, 0,31 mmol) in 10 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit Kalium-tert.-butylat (71 mg, 0,63 mmol) versetzt. Nach 2 h wird Kupfer-II-bromid (70 mg, 0,31 mmol) zugesetzt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt fällt als helles Pulver an.
- 15 FD/MS: 343 (M-2Br, Hauptkomponente), 423 (M-Br), 503 (M+2H)

Beispiel 2

Herstellung von {1,3-Bis-[N-(N'-methyl)imidazoliden-methyl]-benzol}kupfer[II]-bromid, $C_{15}H_{17}Br_2CuN_5$ (x 2KBr)

5



Unter Argonatmosphäre wird das Bisimidazoliumsalz (131mg, 0,31 mmol) in 10 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit Kalium-tert.-butylat (71 mg, 0,63 mmol) versetzt. Nach 2 h wird Kupfer-II-bromid (70 mg, 0,31 mmol) zugesetzt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt fällt als helles Pulver an.

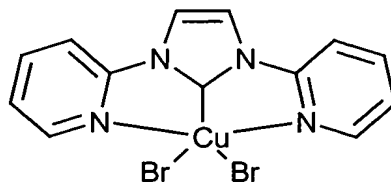
10

FD/MS: 330 (M-2Br, Hauptkomponente), 410 (M-Br), 490 (M+2H)

15

Beispiel 3

Herstellung von [N,N'-Di(2-Pyridyl)imidazoliden]kupfer[II]bromid, $C_{13}H_{10}Br_2CuN_4$ (x KBr)



20

Unter Argonatmosphäre wird das Imidazoliumsalz (92mg, 0,31 mmol) in 10 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit Kalium-tert.-butylat (36 mg, 0,31 mmol) versetzt. Nach 2

h wird Kupfer-II-bromid (70 mg, 0,31 mmol) zugesetzt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt fällt als helles Pulver an.

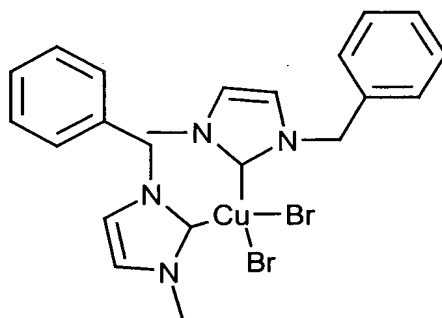
FD/MS: 364 (M-Br, Hauptkomponente).

5

Beispiel 4

Herstellung von (N-Benzyl-N'-methylimidazoliden)kupfer[II]bromid, $C_{22}H_{24}Br_2 \cdot CuN_4$ (x 2KBr)

10



Unter Argonatmosphäre wird das Imidazoliumsalz (300mg, 1,2 mmol) in 10 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit Kalium-tert-butylat (138 mg, 1,2 mmol) versetzt. Nach 2 h wird Kupfer-II-bromid (120 mg, 0,6 mmol) zugesetzt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt fällt als helles Pulver an.

FD/MS: 316 (M-2Br, Hauptkomponente).

20

Beispiel 5

Cu-Carben-katalysierte Herstellung von 4-Nitrodiphenylamin

In einem Mehrhalsrundkolben mit KPG-Rührer mit Teflonblatt, Vigreux-Kolonne, 55 ml-Wasserabscheider mit Xylol befüllt, sowie Stickstoffüberlagerung, Septum,

25

Heizpilz und Isolierung wurden 288,9 g (3090 mmol) Anilin, 83,6 g (605 mmol) Pottasche (Vorbereitung: 60 sek. auf Stufe 1 und 3 x 60 sek. auf Stufe 2 des Labor-mixers gemahlen, wobei nach jeweils 60 sek. das Mahlgut durch Schütteln aufgelockert wurde), sowie 157,6 g (1000 mmol) 4-Chlornitrobenzol und 9,42 g (16,2 mmol) {1,3-Bis-[N-(N'-methyl)imidazoliden-methyl]-5-methylbenzol}kupfer[II]-bromid unter Rühren vorgelegt. Es entstand eine rot-braune Suspension, die bis auf Rückflusstemperatur erhitzt wurde (Rührer ca. 400 U/min, ganz leichter N₂-Strom). Daraufhin kam es zunächst nur zu einer geringen Wasserentwicklung, die sich im Laufe der Reaktion aber steigerte und dann auf niedrigem Niveau konstant blieb (insg. ca. 6,9 ml). Die Probenahme (unfiltriert) erfolgte alle 30 Minuten, die Proben wurden mittels HPLC (6-Punkt Kalibrierung) analysiert. Nach 390 Minuten wurde der Versuch beendet. Die Siedetemperatur des Gemisches lag während der gesamten Versuchsdauer bei etwa 192-199 °C. Dabei ergab sich ein Rest p-NCB-Wert von 6,0 Gew.-% (entspricht 84 % Umsatz), ein 4-NDPA-Gehalt von 32,3 Gew.-%, 4,4'-Dinitrotriphenylamin-Gehalt von 1,2 % und ein 4-NDPA-/Triarylamin-Verhältnis von 27 (entspricht 81 % 4-NDPA-Ausbeute und 96 % Selektivität bezogen auf p-NCB).

Ergebnis:

Probe	Probe [Min]	p-NCB [Gew.-%]	4-NDPA [Gew.-%]	Dreikern [Gew.-%]	Selektivität (NDPA/Dreikern)
1	30	23,5	8,7	0,00	
2	62	21,0	13,2	0,19	71,0
3	90	18,7	15,3	0,14	112,8
4	121	17,0	18,4	0,36	50,7
5	150	15,8	21,0	0,43	48,5
6	180	15,1	24,6	0,55	44,5
7	210	12,4	25,1	0,37	67,4
8	240	9,8	23,7	0,66	36,0
9	270	8,5	25,5	0,76	33,6

Probe	Probe [Min]	p-NCB [Gew.-%]	4-NDPA [Gew.-%]	Dreikern [Gew.-%]	Selektivität (NDPA/Dreikern)
10	302	8,2	30,0	1,00	30,1
11	347	6,6	32,3	1,09	29,6
12	362	6,0	32,3	1,20	26,9

Beispiel 6

Cu-Carben-katalysierte Herstellung von 4-Nitrodiphenylamin in Gegenwart von Cäsium

5

In einem Mehrhalsrundkolben mit KPG-Rührer mit Teflonblatt, Vigreux-Kolonne, 55ml-Wasserabscheider mit Xylol befüllt, sowie Stickstoffüberlagerung, Septum, Heizpilz und Isolierung wurden 288,9 g (3090 mmol) Anilin, 83,6 g (605 mmol) Pottasche (Vorbereitung: 60 sek. auf Stufe 1 und 3 x 60 sek. auf Stufe 2 des Labor-
 10 mixers gemahlen, wobei nach jeweils 60 sek. das Mahlgut durch Schütteln aufgelockert wurde), sowie 157,6 g (1000 mmol) 4-Chlornitrobenzol und 0,50g (3,78 mmol) Cs als wässrige Lösung wurden unter Rühren vorgelegt. Es entstand eine rotbraune Suspension die bis auf Rückflusstemperatur erhitzt wurde (Rührer ca. 400
 15 U/min, ganz leichter N₂-Strom). Nachdem das Wasser ausgekreist war, kühlte man auf ca. 80°C herunter und gab 4,71 g (8,1 mmol) {1,3-Bis-[N-(N'-methyl)imidazoliden-methyl]-5-methylbenzol}kupfer[II]-bromid hinzu. Nachdem man wieder bis zum Rückfluss aufgeheizt hatte, kam es zunächst nur zu einer geringen Wasserentwicklung, die sich im Laufe der Reaktion aber steigerte und dann auf niedrigem Niveau
 20 konstant blieb (insg. ca. 7,2 ml). Die Probeentnahme (unfiltriert) erfolgte alle 30 Minuten, die Proben wurden mittels HPLC (6-Punkt Kalibrierung) analysiert. Nach 360 Minuten wurde der Versuch beendet. Die Siedetemperatur des Gemisches lag während der gesamten Versuchsdauer bei etwa 190-198°C. Dabei ergab sich ein Rest p-NCB-Wert von 6,2 Gew.-% (entspricht 84 % Umsatz), ein 4-NDPA-Gehalt von 33,9
 25 Gew.-%, 4,4'-Dinitrotriphenylamin-Gehalt von 1,92 % und ein 4-NDPA-/Triaryla-

min-Verhältnis von 17,7 (entspricht 79 % 4-NDPA-Ausbeute und 95 % Selektivität bezogen auf p-NCB).

Ergebnis:

5

Probe	Probe [Min]	p-NCB [Gew.-%]	4-NDPA [Gew.-%]	Dreikern [Gew.-%]	Selektivität (NDPA/Dreikern)
1	30	24,2	8,6	0,13	67,7
2	60	19,1	12,8	0,14	92,9
3	90	18,5	17,0	0,34	50,4
4	135	16,4	20,7	0,53	39,0
5	150	15,4	21,9	0,63	34,7
6	180	13,6	24,7	0,78	31,8
7	210	12,5	24,8	0,95	26,2
8	270	9,2	29,0	1,33	21,9
9	300	8,3	31,7	1,56	20,3
10	343	7,2	33,9	1,80	18,8
11	362	6,2	33,9	1,92	17,7

Beispiel 7

Herstellung von 4-Aminodiphenylamin

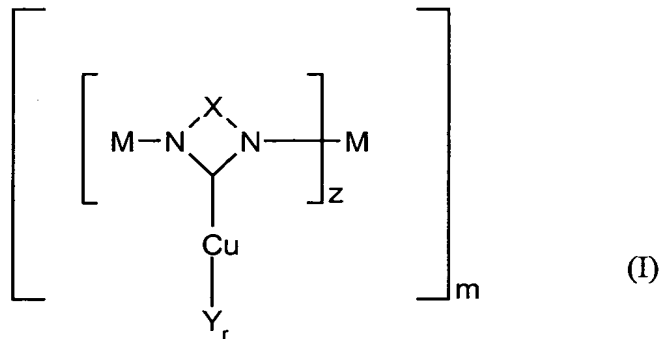
10

Zur Reaktionsmischung aus Beispiel 5 wurden nach Abkühlen auf 105°C 250 ml Wasser zugegeben, 15 min bei 80°C gerührt und in einen Scheidetrichter überführt. Nach erfolgter Phasentrennung wurden die abgetrennte organische Phase (500ml) mit 8ml KOH, 25 ml Salzwasser (aus wässriger Phase der Kondensation) und 4,5 g Raney-Nickel versetzt und in einen Hydrierautoklav überführt und bei einem Druck von 10 bar Wasserstoff in 400 min hydriert, wobei die Temperatur von 140°C erreicht wurde. Nach gaschromatographischer Untersuchung erhält man 91 % 4-Aminodiphenylamin (bezogen auf das eingesetzte 4-Nitrodiphenylamin).

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen, wobei Nitrohalogenbenzole mit Anilinen, einer Base und einem Katalysator der Formel (I)



umgesetzt werden, wobei

X 1,2-Ethandiyl- oder 1,2-Ethendiyl-Rest ist und

M gleich oder verschieden sein kann und für C₁-C₁₉-Alkyl, C₇-C₁₉-Aralkyl, C₆-C₁₈Arylgruppen oder für C₆-C₁₉-Heteroaryle mit 1 bis 3 Stickstoffatomen steht, wobei zwei oder mehrere Reste M durch eine kovalente Brücke oder durch eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltene Alkyliden-Brücke oder über einen Aryl- oder Heteroarylring beliebig verbunden sein können,

Y für Halogen, Trifluoracetyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorobutansulfonyl-, Cyanid-, Acetyl-, fluoriertes Acetylaceton-, Nitrat-, Arylsulfonyl-, Oxinat-, Phosphat-, Carbonat- oder Tetrafluorborat-Rest steht,

z für 1, 2 oder 3 steht,

m für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht und

r 0, 1 oder 2 bedeutet.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Base ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydrogencarbonate, Carbonate, Methanolate, Ethanolate, Isopropylate, tert.-Butanolate, Phosphate, Fluoride, Silazane, Hydride und Acetate von Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium.

10 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei der Katalysator der Formel (I) in situ hergestellt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von Aminodiphenylamin, wobei das Nitrodiphenylamin nach Anspruch 1 ohne Isolierung hydriert wird.

15

Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nitrodiphenylaminen durch Umsetzung von Nitrohalogenen mit Anilinen, einer Base und einem Katalysator sowie ein Verfahren zur Herstellung von Aminodiphenylamin durch Hydrierung des intermediär hergestellten Nitrodiphenylamins.